

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-018331

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

B32B 27/04

(21)Application number : 11-198168

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1999

(72)Inventor : TAKAHASHI KAZUHIRO

TSUKADA MASAKI

KAWABATA ICHIRO

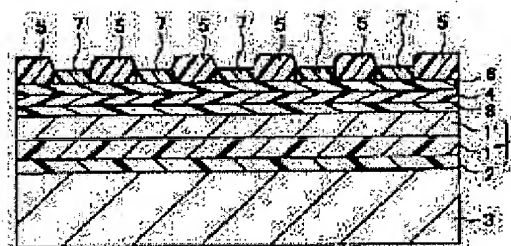
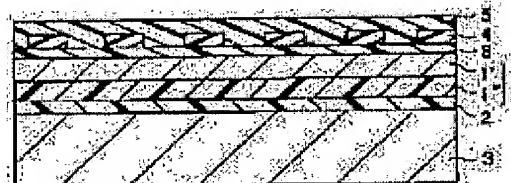
KAWAI KIYOSHI

(54) DECORATIVE MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a decorative material obtained by laminating a paper base material on a substrate and excellent in scratch-resistant hardness and hard to generate a depression even if pressed from the surface thereof by a pencil or the like.

SOLUTION: A decorative material has a paper base material layer 1, the thermosetting resin layer 2 formed on the rear surface of the paper base material layer by impregnating the rear surface of the paper base material with a thermosetting resin compsn. and the substrate layer 3 formed on the rear surface of the thermosetting resin layer and is produced by a process for impregnating the rear surface of the paper base material with the thermosetting resin compsn. and a process for laminating a substrate on the surface impregnated with the thermosetting resin composition.



**<Japanese Patent Application Publication No.
2001-018331>**

Claim 1

A decorative material comprising a paper-quality substrate layer, a thermosetting resin layer formed on a rear-face side of the paper-quality substrate layer by impregnating a thermosetting resin composition, and a substrate layer formed on a rear-face side of the thermosetting resin layer.

Claim 2

The decorative material according to claim 1, wherein the thermosetting resin has a universal hardness value of 150 to 1,000.

Claim 3

The decorative material according to claim 1 comprising a surface protection layer in an outermost surface.

Claim 4

The decorative material according to claim 3, wherein the surface protection layer is made of an ionizing radiation curing resin.

Claim 5

A manufacturing method of the decorative material according to claim 1 to 4, comprising the steps of: impregnating the thermosetting resin composition to the rear face of the paper-quality substrate, and heat laminating the substrate onto the surface impregnated with the thermosetting resin composition.

Paragraph [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the decorative material used for the interior materials of

buildings such as walls, fittings such as doors, and surface woods for furniture such as chests.

Paragraph [0037]

As a urethane resin, a two component curing type urethane resin, a one component curing type (moisture curing type) urethane resin and the like are mentioned.

Paragraph [0080]

When forming the surface protection layer 5 in the outermost surface of the decorative material, the sealer layer 8 is formed for the following purposes: in order to prevent the surface-protection effect from becoming insufficient caused by the paper-quality substrate absorbing the coated uncured or liquid form resin composition, which is to be the surface protection layer, in the substrate and reducing the thickness of the surface protection layer 5, or caused by turning the unevenness of the original surface of the paper-quality substrate to luster unevenness of the resin-coating film (which becomes a surface protection layer); and to enhance the adhesion between the ink of the pattern layer 4 and the surface protection layer 5 and to improve abrasion-proof nature.

Paragraph [0081]

As a material constituting the sealer layer 8, one or two of the following resin can be used: a urethane resin, an acrylic resin, polyvinyl butyral, an epoxy resin, an alkyd resin, a nitrocellulose, and so on.

Paragraph [0088]

As explained previously, when the thermosetting resin composition is applied on the rear face of the paper-quality substrate 1, some of the thermosetting resin compositions are impregnated into the paper-quality substrate 1, and some are remained on the paper-quality substrate to form a coating film. Further, by laminating the substrate 1 to the coated film before

it is cured and applying pressure while heating, the thermosetting resin composition is cured and a three-dimensional space network-form structure (paper-quality substrate part 1" containing the thermosetting resin and the thermosetting resin layer 2) can be formed. Thereby, the thermosetting resin can provide a strong bonding status between the paper-quality substrate 1 and the substrate 3.

Paragraph [0089]

This thermosetting resin layer 2 has roles to provide the decorative material the hardness to bear any local pressure when applied from the decorative material surface and to adhere the paper-quality substrate 1 and the substrate 3.

Paragraph [0090]

Since this method of laminating a substrate on the rear face of the paper-quality substrate 1 by heat lamination, an adhesive is not needed separately and an extra process of coating an adhesive can be omitted. Thus, this method is preferable from the view point of manufacturing the decorative material.

Paragraph [0091]

After impregnating (coating) the thermosetting resin composition into the paper-quality substrate, it is of course possible to first form the thermosetting resin layer by heating and then to adhere the substrate to the rare face of the paper-quality substrate using an adhesive or the like.

Paragraph [0092]

In this case, as examples of the adhesive which can be used, adhesives made of a vinyl acetate resin, a polyamide resin, a one component or two component curing type urethane resin, an epoxy resin, or a polyester-based resin are mentioned.

Paragraph [0093]

There is no particular restriction in factors such as the material and form of the substrate 3, as long as the substrate 3 can adhere with the paper-quality substrate 1. As examples of the substrate form, a plate-like, a curved plate-like, or a polygonal column-like are cited.

Paragraph [0094]

As examples of the substrate material, followings are cited: woody plates of woody fiber plates or the like, such as a wooden single panel made of various woods like Japan cedar, a Japanese cypress, a zelkova serrata, an oak, a lauan, a teak, and a Melapi, plywood, a particle board, and a semi-gross density fiberboard (MDF); metals such as iron, an iron alloy, copper, a copper alloy, and aluminum; resins such as acrylic, polycarbonate, an ethylene-vinylacetate copolymer, ethylene vinyl acetate, polyester, polystyrene, polyolefine, an ABS resin, a phenol resin, a polyvinyl chloride, a cellulose type resin, and rubber; ceramics such as various glasses and pottery; cements such as ALC (foaming light weight concrete); non-cement ceramic engineering-based materials such as calcium silicate and calcium sulfate; papers such as a fine quality-paper, a Japanese paper, and a base paper for wallpaper; and a nonwoven fabric or woven fabrics made of fibers such as carbon, asbestos, potassium titanate, glass, and a synthetic resin. Further, the substrate may made of these layered products or may be colored by a colorant.

Paragraph [0095]

The decorative material of the present invention thus constituted can be used as an interior material of a building such as a wall or a ceiling, a surface material of a fitting such as a door, a door flame, or a window flame, a surface material of a finishing material such as a wooden fringe in the room or a base board, and a surface material of furniture such as a chest and a cabinet.

Paragraph [0096]

[Examples]

Next, the decorative material of the present invention will be further explained in detail by way of examples. What are shown below are simply one example of the decorative material of this invention, and the decorative material of this invention can be appropriately changed in its design regarding its paper-quality substrate, substrate, thermosetting resin, a kind in resins which constitute the surface protection layer, forming method of each layer, and layer structure, to the extent that it does not deviate from the object of the present invention.

Paragraph [0097]

The values of the universal hardness of each thermosetting resin used in the following examples and comparative examples are obtained by measuring with the Fischer scope H100VTM (manufactured by H. Fisher) the thermosetting resins obtained by coating each of the various thermosetting resin layers (uncured) on a glass plate using a bar coater so as the thickness becomes 50 μm and curing the resultant with the heat of 170°C for 3 minutes.

Paragraph [0098]

Namely, they are values each calculated in the following manner. Using a Vickers pyramid indenter as an indenter, a load of 20mN (Newton) was continuously applied every 6 seconds from the resin layer surface until the thermosetting resin layer formed on the glass plate produces irreversible elastic deformation. The load value at that time, and the penetration depth of an indenter then were measured. The value was calculated from a formula using the maximum load value (F_{max}) and the maximum penetration depth (h_{max}): $HU = F(N) / 26.43h^2 [\text{mm}^2]$ (in the formula, $F(N)$ expresses the maximum load, $h(\text{mm})$ expresses the maximum penetration depth).

Paragraph [0099] Example 1

To rear face (opposite side to the pattern layer) of a urethane coat paper obtained by forming a pattern layer with a HAJIKI tuning print process to a base body of 50g, and further forming a surface protection layer of a two component curing type urethane resin, a melamine acrylic-based resin (uncured) of 60g having a universal hardness value of 200 was impregnated. Then, a particle board substrate (30 mm in thickness) was attached to the impregnated side by heat pressing (kept at 150°C for 60 seconds under pressure of 30 kg/cm²) and a decorative material of example 1 was obtained.

Paragraph [0100] Example 2

To rear face (opposite side to the surface protection layer) of an EB coat paper obtained by forming a pattern layer with a HAJIKI tuning print process to a base body of 60g, and further forming a surface protection layer of an electron beam hardening resin, a melamine-based resin (uncured) of 80g having a universal hardness value of 400 was impregnated. Then, a particle board substrate (30 mm in thickness) was attached to the impregnated side by heat pressing (kept at 150°C for 60 seconds under pressure of 30 kg/cm²) and a decorative material of example 2 was obtained.

Paragraph [0101] Example 3

To rear face (opposite side to the pattern layer) of a urethane coat paper obtained by forming a pattern layer with a HAJIKI tuning print process to a base body of 30g, and further forming a surface protection layer of a two component curing type urethane resin, an impregnated paper (100g) impregnated with a melamine-based resin (uncured) of 60g having a universal hardness value of 500 was laminated. Then, a particle board substrate (30 mm in thickness) was attached to the impregnated paper by heat pressing (kept at 150°C for 60 seconds under pressure of 30 kg/cm²) and a decorative material of example 3 was obtained.

Paragraph [0102] Example 4

First, a pattern layer was formed on a base body of 60g with a HAJIKI tuning print process, and further an electron beam hardening resin composition of the below-mentioned composition A was coated on the pattern layer using a roll coater so as the composition became 25 g/m² (when dried). The coating surface was irradiated with electron beam using an electron beam irradiation device by 175keV and 5Mrad and the coating surface was cured to form the surface protection layer. Subsequently, to rear face of the obtained abrasion resistance EB coat paper, a melamine-based resin (uncured) of 50g having a universal hardness value of 600 was impregnated. Then, a MDF substrate (30 mm in thickness) was attached by heat pressing (kept at 150°C for 60 seconds under pressure of 30 kg/cm²) and a decorative material of example 4 was obtained.

Paragraph [0103]

[A]

Bisphenol A-ethyleneoxide diacrylate monomer:

40 to 60 parts by weight

Trimethylolpropane-ethyleneoxide-triacrylate monomer:

10 to 30 parts by weight

dispersing agent:

1 to 3 parts by weight

Lusterless silica (average particle diameter 1.8 μ m):

1 to 13 parts by weight

Micronized silica (Aerosil):

0.5 to 2 parts by weight

Spherical alumina (α -alumina: average particle diameter 25 μ m):

10 to 40 parts by weight

Reactive silicone (both-terminals methacrylate modified silicone):

0.5 to 2 parts by weight

Paragraph [0104] Example 5

To rear face (opposite side to the pattern layer) of a urethane coat paper obtained by forming a pattern layer with a gravure printing process to a base body of 30g, and further forming a surface protection layer of a two component curing

type urethane resin, a phenol-based resin (uncured) of 80g having a universal hardness value of 300 was impregnated. Then, a MDF substrate (30 mm in thickness) was attached to the impregnated side by heat pressing (kept at 150°C for 60 seconds under pressure of 30 kg/cm²) and a decorative material of example 5 was obtained.

Paragraph [0105] Comparative Example 1

To rear face (opposite side to the pattern layer) of a urethane coat paper obtained by forming a pattern layer with a HAJIKI tuning print process to a base body of 50g, and further forming a surface protection layer of a two component curing type urethane resin, a mixed resin (uncured) of an acrylic-based resin and a melamine-based resin of 60g having a universal hardness value of 80 was impregnated. Then, a particle board substrate (30 mm in thickness) was attached to the impregnated side by heat pressing (kept at 150°C for 60 seconds under pressure of 30 kg/cm²) and a decorative material of comparative example 1 was obtained.

Paragraph [0106] Comparative Example 2

To rear face (opposite side to the surface protection layer) of an EB coat paper obtained by forming a pattern layer with a HAJIKI tuning print process to a base body of 60g, and further forming a surface protection layer of an electron beam hardening resin, an acrylic melamine-based resin (uncured) of 80g having a universal hardness value of 120 was impregnated. Then, a particle board substrate (30 mm in thickness) was attached to the impregnated side by heat pressing (kept at 150°C for 60 seconds under pressure of 30 kg/cm²) and a decorative material of comparative example 2 was obtained.

Paragraph [0107] Comparative Example 3

To rear face (opposite side to the pattern layer) of a urethane coat paper obtained by forming a pattern layer with a HAJIKI tuning print process to a base body of 30g, and further

forming a surface protection layer of a two component curing type urethane resin, an impregnated paper (100g) impregnated with a mixed resin (uncured) of an acrylic-based resin and a melamine-based resin of 60g having a universal hardness value of 100 was laminated. Then, a particle board substrate (30 mm in thickness) was attached to the impregnated paper by heat pressing (kept at 150°C for 60 seconds under pressure of 30 kg/cm²) and a decorative material of example 3 was obtained.

Paragraph [0108] Comparative Example 4

A pattern layer was formed on a base body of 60g with a HAJIKI tuning print process, and further an electron beam hardening resin composition similar to the composition [A] used in Example 4 was used to form the surface protection layer by a similar manner to Example 4. To rear face of thus obtained abrasion resistance 1B coat paper, an acrylic melamine-based resin (uncured) of 50g having a universal hardness value of 120 was impregnated. Then, a MDF substrate (30 mm in thickness) was attached by heat pressing (kept at 150°C for 60 seconds under pressure of 30 kg/cm²) and a decorative material of example 4 was obtained.

Paragraph [0109] Comparative Example 5

A pattern layer was formed on a base body of 60g with a HAJIKI tuning print process, and further an electron beam hardening resin composition similar to the composition [A] used in Example 4 was used to form the surface protection layer by a similar manner to Example 4. To rear face of thus obtained abrasion resistance EB coat paper, a melamine-based resin (uncured) of 50g having a universal hardness value of 600 was impregnated, and the melamine resin was cured by drying at 180°C for 10 minutes to form a thermosetting resin layer. Then, a MDF substrate (30 mm in thickness) was attached to the thermosetting resin layer by heat pressing (kept at 150°C for 60 seconds under pressure of 30 kg/cm²), however, the MDF substrate was not attached to the abrasion resistance EB coat

paper.

Paragraph [0110] Pencil Hardness Test and Scratch Hardness Test

Using each decorative material obtained in the above-mentioned examples and comparative examples (except for the comparative example 5), the below-mentioned pencil hardness test and scratch test were conducted.

Paragraph [0111] (1) Scratch Hardness Test

A scratch hardness test based on the JAS special plywood scratch hardness A test was conducted. That is, after scratching the decorative material surface with a diamond stylus while applying 200 g of load, the depth of the scratch on the decorative material surface was measured using the two-dimensional surface roughness meter (Made by Kosaka Laboratory Ltd).

Paragraph [0112] (2) Pencil Hardness Test

A pencil dent test based on JISK5400 was conducted. That is, the pencil lead of the hardness 9H was placed to stand on the decorative material surface while applying 600 g of load, and the dent rate was measured. Test results are summarized in the table 1 below.

Paragraph [0113]

[Table 1]

Decorative Material	Scratch Measurement (μm)	Pencil Dent Measurement (μm)
Example 1	3	2
Example 2	0	0
Example 3	0	0
Example 4	0	0
Example 5	3	2
Comparative Example 1	20	10
Comparative Example 2	15	8
Comparative Example 3	12	5
Comparative Example 4	20	10

Paragraph [0114]

From Table 1, it is found out that the decorative materials of examples 1 to 5 had better scratch harness and pencil dent resistance hardness compare to the decorative materials of comparative examples 1 to 4.

FIG. 1

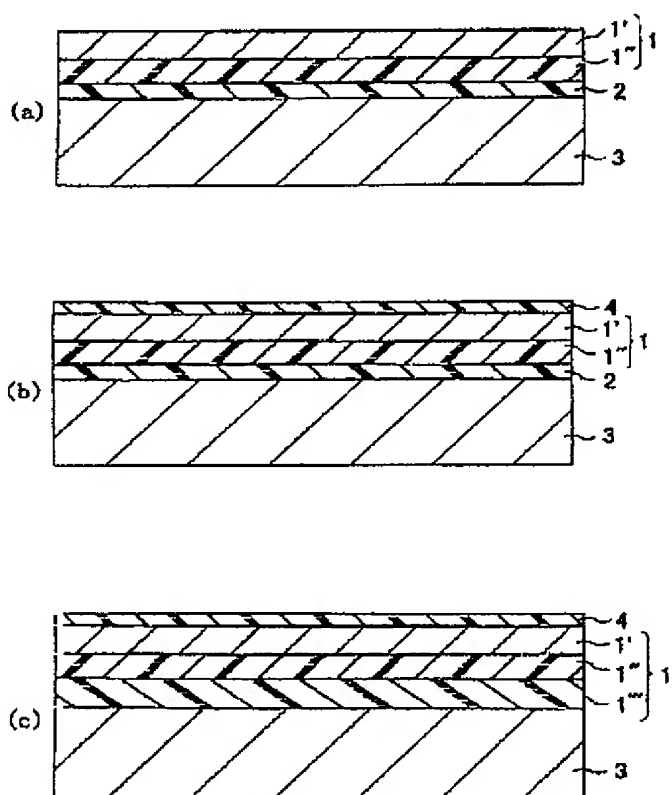
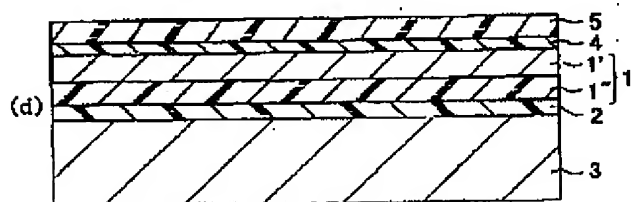


FIG. 2



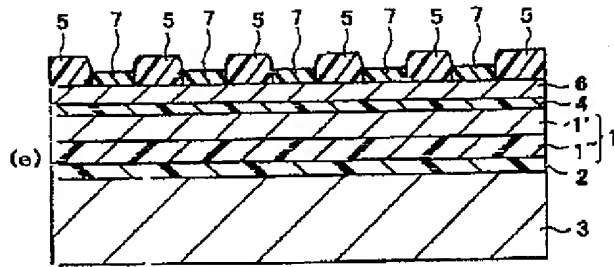
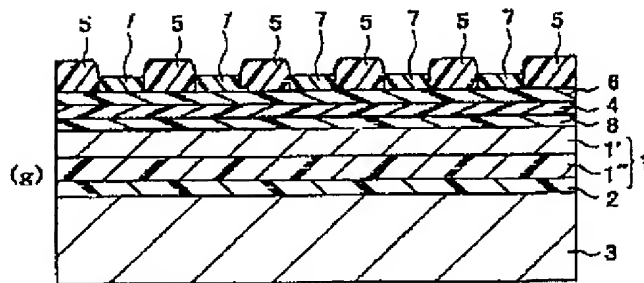
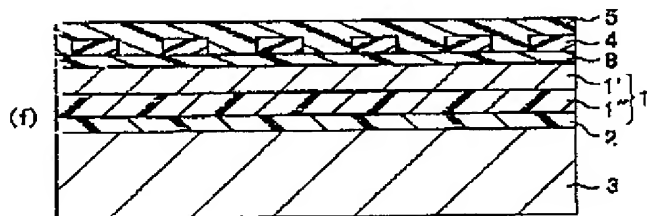


FIG. 3



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-18331

(P2001-18331A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

フォーマット* (参考)

B 3 2 B 27/04

B 3 2 B 27/04

A 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平11-198168

(22) 出願日

平成11年7月12日 (1999.7.12)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 高橋 一弘

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 塚田 正樹

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100094053

弁理士 佐藤 隆久

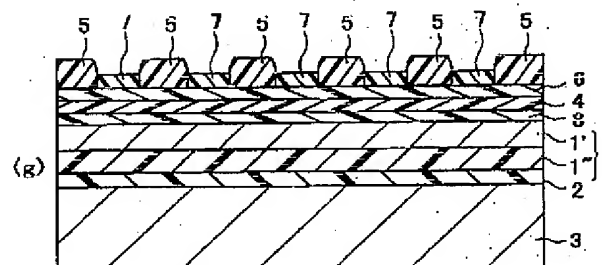
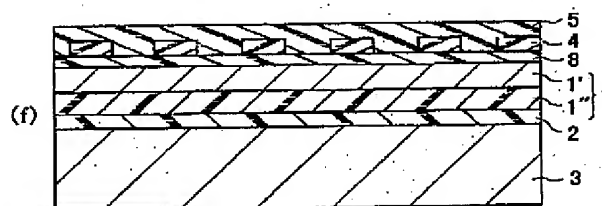
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧材および化粧材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基材上に紙質基材を積層した化粧材であって、耐引っかかり硬度に優れ、かつ、化粧材表面から鉛筆等により押圧された場合であっても凹みが生じにくい化粧材を提供する。

【解決手段】 紙質基材層と、前記紙質基材層の裏面側に、熱硬化性樹脂組成物を前記紙質基材の裏面に含浸させて形成された熱硬化性樹脂層と、前記熱硬化性樹脂層の裏面側に形成された基材層を有する化粧材、及び紙質基材の裏面に熱硬化性樹脂組成物を含浸させる工程と、前記熱硬化性樹脂組成物を含浸させた面上に、基材を熱ラミネートする工程を有する化粧材の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】紙質基材層と、
前記紙質基材層の裏面側に、熱硬化性樹脂組成物を含浸させて形成された熱硬化性樹脂層と、
前記熱硬化性樹脂層の裏面側に形成された基材層を有する、
化粧材。

【請求項2】前記熱硬化性樹脂は、ユニバーサル硬さの値が150～1,000の樹脂である、
請求項1記載の化粧材。

【請求項3】最表面に表面保護層を有する、
請求項1記載の化粧材。

【請求項4】前記表面保護層は、電離放射線硬化性樹脂からなる、
請求項3記載の化粧材。

【請求項5】紙質基材の裏面に熱硬化性樹脂組成物を含浸させる工程と、
前記熱硬化性樹脂組成物を含浸させた面上に、基材を熱ラミネートする工程を有する、
請求項1～4記載の化粧材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、壁等の建築物内装材や扉等の建具、箆等家具の表面材等に用いられる化粧材に関する。

【0002】

【従来技術】従来より、基材として紙質基材を用い、耐擦傷性、耐汚染性を付与するために、該紙質基材表面に印刷等で絵柄層を形成した後、更に電離放射線硬化性樹脂の架橋物からなる表面保護層を形成してなる化粧材が知られている。

【0003】例えば、

1) 特公昭49-31033号公報には、紙質基材上に絵柄層を形成し、その最表面に、不飽和ポリエステルポリマーの塗料を塗工して塗膜を形成し、その塗膜を電子線或いは紫外線で架橋、硬化させて表面保護層とした化粧材が記載されている。

【0004】2) また、特許第2856862号公報には、紙質基材上に絵柄層を形成し、その最表面に、その最表面に、(メタ)アクリレートプレポリマー、(メタ)アクリレートモノマー及びシリコンアクリレート系滑剤を含有する塗料を塗工して塗膜を形成し、その塗膜を電子線或いは紫外線で架橋、硬化させて表面保護層とした化粧材が記載されている。

【0005】3) さらに、特開平8-183147号公報には、表面保護層として、耐磨耗性を有する化粧シートが記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの化粧材は表面に表面保護層を有するものの、耐引っか

き硬度が不十分であり、また、化粧材表面から鉛筆等により押圧された場合に、凹みが生じ易いという問題があった。

【0007】そこで、本発明は、かかる問題点を解決すべく、基材上に紙質基材を積層した化粧材であって、耐引っかき硬度に優れ、かつ、化粧材表面から鉛筆等により押圧された場合であっても凹みが生じにくい化粧材を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1に、紙質基材層と、前記紙質基材層の裏面側に、熱硬化性樹脂組成物を含浸させて形成された熱硬化性樹脂層と、前記熱硬化性樹脂層の裏面側に形成された基材層を有する化粧材を提供する。

【0009】前記本発明の化粧材においては、前記熱硬化性樹脂は、ユニバーサル硬さの値が150～1,000の範囲内の樹脂であるのが好ましい。

【0010】また、本発明の化粧材は、その最表面に表面保護層を有するのが好ましく、該表面保護層は電離放射線硬化性樹脂からなるのがより好ましい。

【0011】さらに本発明は、第2に、紙質基材の裏面に熱硬化性樹脂組成物を含浸させる工程と、前記熱硬化性樹脂組成物を含浸させた面上に、基材を熱ラミネートする工程を有する化粧材の製造方法を提供する。

【0012】第1の発明は、基材上に紙質基材を積層した化粧材であって、紙質基材の裏面上に(即ち、紙基材と基材との間に)、熱硬化性樹脂層、好ましくは、ユニバーサル硬さの値が150～1,000の範囲の熱硬化性樹脂からなる熱硬化性樹脂層を有することを特徴とする化粧材である。

【0013】本発明の化粧材はかかる熱硬化性樹脂層を有しているので、化粧材表面から鉛筆等により押圧された場合であっても凹みが生じにくい構造となっている。

【0014】また、本発明の化粧材が、その最表面に表面保護層、好ましくは電離放射線硬化性樹脂からなる表面保護層を有する場合には、優れた耐引っかき硬度をも有する。

【0015】第2の発明は、前記第1の発明の化粧材の製造方法であって、紙質基材の裏面上に、熱硬化性樹脂組成物を含浸させる工程と、前記熱硬化性樹脂組成物を含浸させた面上に、基材を熱ラミネートする工程とを有することを特徴とする。

【0016】第2の発明によれば、接着剤を別途用いることなく基材を紙質基材に貼着させることができる。従来は、接着剤等を用いて紙質基材と基材とを貼着するのが一般的であったが、本発明によれば、紙質基材裏面に熱硬化性樹脂組成物を含浸させた後、基材と紙質基材裏面とを重ね合わせて熱ラミネート(熱プレス)することにより、熱硬化性樹脂層を形成すると同時に、紙質基材と基材とを貼着せしめることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の化粧材を詳細に説明する。本発明の化粧材は、基本的には、図1(a)に示すように、紙質基材層1の裏面側に、前記紙質基材層1の裏面側に熱硬化性樹脂組成物を含浸して形成された熱硬化性樹脂層2と、該熱硬化性樹脂層2の裏面側に形成された基材層3とを有する。なお、本発明において、紙質基材層1の裏面及び熱硬化性樹脂層2の裏面とは、化粧材が設置される側の面、即ち、後述する絵柄層4や表面保護層5が形成される側の面とは反対側の面をいう。

【0018】本発明の化粧材において、前記紙質基材層1は、その裏面側の少なくとも一部に熱硬化性樹脂を含有する。即ち、前記紙質基材層1は、その裏面側に熱硬化性樹脂を含有する紙質基材部分1"と、熱硬化性樹脂を含有していない紙質基材部分1'とからなっているてもよく、熱硬化性樹脂を紙質基材1全体に含有しているてもよい。

【0019】前記紙質基材1としては、例えば、(1)薄葉紙、クラフト紙、上質紙、リントー紙、バライタ紙、硫酸紙、和紙等の紙類、(2)硝子繊維、石棉、チタン酸カリウム繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、炭素繊維等の無機繊維、或いはポリエステル樹脂、ビニロン繊維等の有機繊維からなる不織布、(3)上記(1)の紙類に、ガラス繊維等の無機繊維、或いはポリエステル樹脂、ビニロン繊維等の有機繊維を混抄した混抄紙、等を用いることができる。

【0020】なお、これらの紙質基材が紙類の場合には、水酸化アルミニウム粉末等の難燃剤を添加することもできる。また、前記紙質基材の米坪量は、通常20～120g/m²程度である。

【0021】また、上記した紙質基材の同種若しくは2種類以上のものの積層体を紙質基材1として用いることもできる。

【0022】前記紙質基材1は、着色剤を用いてそれ自体着色することもできるが、前記紙質基材1上には、例えば、図1(b)に示す如く、前記紙質基材1上に絵柄層4を形成するのが好ましい。絵柄層1は化粧材の装飾性(意匠的效果の付与)を向上させる為に形成する。

【0023】絵柄層4は、例えば、前記紙質基材1上に絵柄を印刷等により設けることができる。絵柄は、グラビア印刷、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷、グラビアオフセット印刷、インキジェットプリント等の公知の印刷法を用いて、インキ(或いは塗料)にて形成することができる。インキ(塗料)の塗布量としては、通常1～10g/m²(乾燥時)程度である。

【0024】絵柄としては、木目模様、石目模様、布目模様、タイル調模様、煉瓦調模様、皮紋模様、幾何学模様、文字記号、或いは全面ベタ等、或いはこれらの絵柄の組み合わせ(例えば、全面ベタ/木目模様の積層)等

がある。

【0025】インキ或いは塗料としては、バインダー樹脂等からなるビヒクル、顔料や染料などの着色剤、更に必要に応じて、体質顔料、溶剤、安定剤、可塑剤、触媒、硬化剤等を適宜混合したものを用いることができる。

【0026】バインダーとしては、例えば、ニトロセルロース、酢酸セルロース、セルロースアセテート等のセルロース系樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂等の単体又はこれらの2種以上の混合物を用いることができる。

【0027】着色剤としては、例えば、チタン白、黄鉛、カーボンブラック、ニッケルチタニイエロー、弁柄、群青等の無機顔料、キナクリドン、イソインドリノン、フタロシアニン、ビスアゾ染料、モノアゾ染料等の有機顔料、二酸化チタン被覆雲母、アルミニウム等の箔粉等の光輝性顔料、或いはその他染料等を用いることができる。

【0028】また、紙質基材1表面に凹凸模様をエンボスしたり、さらにエンボス凹部に、着色インキをワイピング法により充填し着色することもできる。

【0029】本発明の化粧材は、前記紙質基材1の裏面側に熱硬化性樹脂層2を有する。熱硬化性樹脂層2は化粧材に所定の硬度を付与し、例えば、鉛筆等が化粧材表面から押圧された場合に、化粧材に凹みが生じるのを防止する役割を果たす。また、熱硬化性樹脂層2は紙質基材1と基材3とを貼着する役割も果たす。

【0030】前記熱硬化性樹脂は、ユニバーサル硬さの値が150～1,000程度の樹脂が好ましい。ユニバーサル硬さが150未満のものでは、例えば、鉛筆等が化粧材表面に押圧された場合に、それに耐え得るだけの硬度が得られず、化粧材全体に凹みが生じ、初期の効果を得られない。一方、1,000を越える場合には、熱硬化性樹脂の硬化収縮が大きく、基材との密着強度に劣るものとなる。

【0031】本発明においては、ユニバーサル硬さの値として、ガラス板上に、熱硬化性樹脂組成物(熱硬化性樹脂組成物液)を、バーコーターを用いて、厚さ50μmになるように塗工し、170℃で3分間加熱することにより熱硬化させて得られた熱硬化性樹脂層を、フィッシャースコープH100V(H. Fisher社製)にて測定した値より求められるものを用いる。

【0032】実際の測定は、圧子としてピッカース角錐圧子を用い、ガラス板上に形成された熱硬化性樹脂層が不可逆的な弾性変形を生じるまで、該樹脂層表面から6秒毎に20mN(ニュートン)の荷重をかけ続け、そのときの荷重値及び圧子の侵入深さを測定することにより行う。

【0033】得られた最大荷重値(F_{max})及び最大侵入深さ(h_{max})から、 $HU = F(N) / 26.43h$

² [mm²] (式中、F (N) は荷重の最大値、h (mm) は侵入深さの最大値を表す。) で、ユニバーサル硬さ (HU) を算出することができる。

【0034】なお、ユニバーサル硬さ試験については、暫定規格 DIN HU-1、さらには VDI/VDE 基準 2626 のシート ("材料試験技術", Vol. 43, No. 2, 1998 年 4 月号別冊、及びこの文献に引用する参考文献を参照。) に詳述されている。

【0035】前記熱硬化性樹脂層 2 を構成する熱硬化性樹脂は、一般的には、低分子単量体の混合物で適当な粘性をもつ液体を原料とし、加熱することによって不溶不融の状態に硬化する合成樹脂をいう。いずれも硬化した樹脂は空間網状構造をもつ。

【0036】かかる熱硬化性樹脂としては、例えば、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、珪素樹脂等を挙げることができる。

【0037】ウレタン樹脂としては、2 液硬化型ウレタン樹脂、1 液硬化型 (湿気硬化型) ウレタン樹脂等が挙げられる。

【0038】2 液硬化型ウレタン樹脂は、ポリオールを主剤とし、イソシアネートを架橋剤 (硬化剤) とするウレタン樹脂である。ポリオールは、分子中に 2 個以上の水酸基を有するものであり、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール等を用いることができる。

【0039】また、イソシアネートとしては、分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネートが用いられる。例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族 (乃至は脂環式) イソシアネート等が挙げられる。また、上記各種イソシアネートの付加体又はトリレンジイソシアネートの 3 量体 (trimer) 等も用いることができる。

【0040】1 液硬化型ウレタン樹脂は、分子末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを必須成分とする組成物である。前記プレポリマーは、通常は分子両末端にそれぞれイソシアネート基を 1 個以上有するプレポリマーであり、具体的には、ポリカーボネート骨格、ポリウレタン骨格、ポリブタジエン骨格、ポリエステル骨格等を主骨格とする、ポリイソシアネートプレポリマーである。イソシアネート基同士が空気中の水分により反応

物を生じて鎖延長反応を起こして、その結果、イソシアネート基が反応して、ビウレット結合を形成して分岐し、架橋反応により空間網目状構造を形成する。

【0041】アクリル樹脂は、主成分がアクリル酸 (メタクリル酸を含む) 及びその誘導体であるアクリルアミド、アクリロニトリルを重合することにより得られるアクリル樹脂、他のアクリル酸エステル、エチレン、スチレン等の他のモノマーとの共重合体樹脂である。

【0042】かかるアクリル樹脂としては、例えば、ポリ (メタ) アクリル酸メチル、ポリ (メタ) アクリル酸エチル、ポリ (メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸メチルー (メタ) アクリル酸ブチル共重合体、(メタ) アクリル酸メチルー (メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル共重合体、エチレンー (メタ) アクリル酸メチル共重合体、スチレンー (メタ) アクリル酸メチル共重合体等の (メタ) アクリル酸エステルを含む単独又は共重合体からなるものが挙げられる。なお、ここで、(メタ) アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの意味で用いる。

【0043】メラミン樹脂は、メラミンとホルムアルデヒドとを反応させて得られるメチロールメラミンを縮重合を行わせることにより得られる樹脂である。また、アクリルメラミン樹脂、ユリアメラミン樹脂、フェノールメラミン樹脂等のメラミン系樹脂を用いることもできる。

【0044】フェノール樹脂は、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類とを重縮合させて得られる樹脂であり、例えば、ノボラック形フェノールーホルマリン重合体、レゾール形フェノールーホルマリン重合体、ラバーフェノール樹脂等が挙げられる。

【0045】ユリア樹脂は、ユリア (尿素) とホルムアルデヒドとを中性又は塩基性下で反応させてメチロールユリアを得たのち、酸により脱水又は加熱脱水、縮重合を行わせることにより得られる樹脂である。

【0046】キシレン樹脂は、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン又はこれらの混合物とホルマリンとを強酸性で縮重合させることによりメチロールキシレンを得たのち、さらにこのものに、フェノール、クレゾール、有機酸、アミン類等を添加し、メタキシレンスルホン酸触媒を加えて縮重合させることにより得られる樹脂である。

【0047】ジアリルフタレート樹脂は、ジアリルフタレート又はイソフタル酸アリルエステルに過酸化触媒を加えて重合させることにより得られる樹脂である。

【0048】不飽和ポリエステル樹脂は、不飽和二塩基酸と多価アルコールの縮重合体を得たのち、スチレンモノマー、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のような架橋剤を加え、さらに触媒を加え

てビニル重合を行わせることにより得られる樹脂である。

【0049】不飽和二塩基酸としては、例えば、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等を、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタエリスリット等をそれぞれ用いることができる。

【0050】飽和アルキッド樹脂は、飽和有機酸と多価アルコールとの縮合により得られるポリエステルである。飽和アルキッド樹脂としては、グリプタル樹脂、グリプタル系変成樹脂、イソフタル酸系樹脂、脂肪酸ポリステル、テレフタル酸ポリエチレン、ポリカーボネート等が挙げられる。その他、アミノアルキッド樹脂も用いることができる。

【0051】エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基を2個以上もった初期縮合物を、アミン類、ポリアミド類、ポリサルファイド類、有機酸無水物等の硬化剤を加えて反応させることにより得られる樹脂である。エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA縮重合型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0052】珪素樹脂は、珪素(Si)を主鎖にもつ高分子で、シラン鎖(-Si-Si-Si-)を分子内に有するタイプと、シロキサン鎖(-Si-O-Si-O-)を分子内に有するタイプがある。例えば、ポリジメチルシロキサンやポリモノメチルシロキサン等が挙げられる。

【0053】かかる熱硬化性樹脂の低分子単量体、オリゴマーあるいはプレポリマーに、必要に応じて架橋剤、重合開始剤、溶剤、粘度調節剤、改質顔料等を添加した熱硬化性樹脂組成物(熱硬化性樹脂液)を原料として用いる。

【0054】架橋剤としては、有機スルホン酸塩、イソシアネート、アミン類、有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等を用いることができる。

【0055】前記熱硬化性樹脂層2は、かかる熱硬化性樹脂組成物を、例えば、バーコート、ロールコート、カーテンフローコート、ワイヤーバーコート、リバースバーコート、グラビアコート、グラビアリバースコート、エアークナイフコート、キスコート、ブレードコート、スームズコート、コンマコート等の各種コーティング法により、紙質基材1の裏面側に含浸(塗工)させた後、加熱硬化させることにより形成することができる。熱硬化性樹脂組成物の紙質基材への含浸量としては、通常30~100g/m²程度である。

【0056】熱硬化性樹脂組成物が紙質基材1の裏面側に塗工されると、その一部は紙質基材1の裏面側から紙質基材1中に含浸し、一部は紙質基材1の裏面上に塗膜を形成する。そして、該紙質基材1の裏面側に基材3を重ね合わせて、該熱硬化性樹脂組成物を硬化(熱ラミネ

ート)させることにより、紙質基材層1中の少なくとも裏面側部分に熱硬化性樹脂を含有する紙質基材部分1"と紙質基材1の裏面上に熱硬化性樹脂層2が形成され、紙質基材1と基材3とを強固に接着させることができる。

【0057】また、紙質基材1が積層体からなる場合には、例えば図1(c)に示す如く、第1の紙質基材1の裏面(絵柄層4が形成されている面とは反対側の面)に、熱硬化性樹脂組成物が含浸された含浸紙(第2の紙質基材層1"')を積層し、該第2の紙質基材層1"の裏面上に基材3を積層させることもできる。この場合、第2の紙質基材層1"は、熱硬化性樹脂を含有する紙質基材部分1"及び熱硬化性樹脂層2を兼ねることになる。この場合の熱硬化性樹脂の含浸量は、通常15~35g/m²(乾燥時)程度である。

【0058】前記紙質基材1の最表面には、例えば図2(d)に示す如く、さらに表面保護層5を形成することが好ましい。表面保護層5は、化粧材表面を保護し、化粧材に耐摩性、耐汚染性等を付与するために形成する。

【0059】かかる表面保護層5は、液状とした電離放射線硬化性樹脂組成物を表面に塗工し、塗膜を架橋(硬化)させることにより形成することが好ましい。

【0060】電離放射線硬化性樹脂樹脂は、分子中にラジカル重合性不飽和結合又はカチオン重合性官能基を有するプレポリマー(所謂オリゴマーも包含する。)及び/又はモノマーを適宜混合した電離放射線により硬化可能な組成物を原料として用いる。ここで、電離放射線とは、分子を重合させる或いは架橋させ得るエネルギーを有する電磁波又は荷電粒子を意味し、通常、紫外線(UV)又は電子線(EB)が用いられる。

【0061】上記プレポリマー又はモノマーとは、具体的には、分子中に(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基(ここで、例えば、(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基又はメタアクリロイル基の意味で用いている。)等のラジカル重合性不飽和基、エポキシ基等のカチオン重合性官能基等を有する化合物からなる。これらプレポリマー、モノマーは単体或いは複数混合して用いることができる。

【0062】また、電離放射線硬化性樹脂としては、ポリエチンとポリチオールとの組合せによるポリエチン/チオール系のプレポリマーも好ましく用いることができる。

【0063】かかるプレポリマー又はモノマーとしては、例えば、(1)分子中にラジカル重合性不飽和基を有するプレポリマーとして、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、トリアジン(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの分子量としては、通常250~100,000程度のものが用いられる。

【0064】(2) 分子中にラジカル重合性不飽和基を有するモノマーとしては、単官能モノマーとして、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0065】また、多官能モノマーとしては、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロピレングリコール(メタ)アクリレート、トリメチールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。なお、ここで、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートの意味で用いている。

【0066】(3) 分子中にカチオン重合性官能基を有するプレポリマーとしては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ化合物等のエポキシ系樹脂、脂肪酸ビニルエーテル、芳香族系ビニルエーテル等のビニルエーテル系樹脂のプレポリマーが挙げられる。

【0067】さらに、前記ポリチオールとしては、トリメチールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート等が挙げられ、ポリエチンとしては、ジオールとジイソシアネートによるポリウレタンの両端にあるアルコールを付加したもの等が挙げられる。

【0068】また、カチオン重合性官能基を有する樹脂系の場合には、光重合開始剤として、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等を単独又は混合物として用いることができる。なお、これらの光重合開始剤の添加量としては、電離放射線硬化性樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部程度である。

【0069】さらに、前記表面保護層5には耐磨耗性を付与するために、必要に応じ、硬質の無機質粒子を添加することができる。かかる無機質粒子としては、アルミナ(α -アルミナ等)、シリカ、ガラス、炭化珪素、ダイヤモンド等の粒子が挙げられる。

【0070】前記無機質粒子の形状としては、球、多角形、鱗片状、不定形等がある、無機質粒子の平均粒径としては3~30 μ m程度が好ましい。平均粒径が小さすぎると耐磨耗性向上の効果が乏しく、大きすぎる場合には表面の平滑性が低下する。前記無機質粒子の添加量は、樹脂分全量に対して、5~40重量%程度である。

【0071】前記電離放射線硬化性樹脂中には、その他、必要に応じて各種添加剤を添加することができる。これらの添加剤としては、例えば、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、セルロース系樹脂等の熱可塑性樹脂、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の微粉末からなる体質顔料、シリコーン樹脂ワ

ックス等の滑剤、染料、顔料、分散剤、反応性シリコーン等の着色剤等が挙げられる。

【0072】電離放射線硬化性樹脂層5は、前記プレポリマー又はモノマー、及び、所望に応じ、上述した添加剤を添加して得られる混合物の有機溶液或いは水系エマルジョン(水溶化)とした樹脂組成物を、紙質基材1上(或いは後述するシーラー層8又はプライマー層6上)に塗工し、該塗工面を電離放射線を照射して硬化せしめることにより形成することができる。樹脂組成物の塗工量としては、15~35g/m²(固形分基準)程度が好ましい。

【0073】塗工方法としては、例えば、バーコート、ロールコート、カーテンフローコート、ワイヤーバーコート、リバースバーコート、グラビアコート、グラビアリバースコート、エアナイフコート、キスコート、ブレードコート、スミーズコート、コンマコート等の各種コーティング法が挙げられる。

【0074】また、電離放射線硬化性樹脂組成物を硬化させるための電離放射線源としては、紫外線源として、超高圧水銀燈、高圧水銀燈、低圧水銀燈、カーボンアーク燈、ブラックライト、メタルハライドランプ等が用いられる。又、紫外線の波長としては、190~380nmの波長域を使用することができる。

【0075】電子線源としては、コッククロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、或いは、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器を用いることができる。用いる電子線としては、100~1000keV、好ましくは、100~300keVのものが使用される。電子線の照射量は、通常2~15Mrad程度である。

【0076】なお、前記プレポリマー又はモノマーを紫外線又は可視光線により硬化させる場合には、前記プレポリマー又はモノマー中に光重合開始剤を添加する。かかる光重合開始剤としては、ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂系の場合には、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル類を単独又は混合して用いることができる。

【0077】また、電子線硬化型樹脂を用いる場合においては、例えば図2(e)に示す如く、 \oplus 紙質基材1上に塗工層4を印刷により形成したのち、後述するようなアンカー層(プライマー層ともいう。)6を形成し、 \ominus この上に、撹液性が付与されたインキにより模様層7を印刷し、 \oplus さらに、電子線硬化型樹脂組成物を塗布したのち(このとき、撹液性が付与された模様層7上の電子線硬化型樹脂が弾かれる。)、 \ominus この上から電子線を照射することにより、電子線硬化型樹脂を硬化させることにより表面保護層5を形成することもできる。この場合には、模様層7の上部が凹部となり、この模様層7と同調する凹凸模様が形成される(この方法を、本願におい

ては「ハジキ同調印刷法」という。例えば、特開平7-117182号公報、特開平8-174770号公報等参照。)

【0078】前記模様層7は、例えば、樹脂バインダーとして、アミノアルキッド系樹脂を用い、顔料、シリコン等の添加剤を添加した樹脂組成物を、塗工量0.5～5g/m²程度で塗工し、形成することができる。

【0079】さらに本発明の化粧材においては、さらに本発明の化粧材においては、必要に応じ、例えば、図3(f)に示す如く、前記紙質基材層1と絵柄層4との間に、シーラー層(着色ベタ層ともいう。)8を形成するのも好ましい。

【0080】シーラー層8は、化粧材の最表面に表面保護層5を形成する場合に、塗工された未硬化乃至は液状の表面保護層となる樹脂組成物が、紙質基材1内部に吸収されて、表面保護層5の膜厚が減少して表面保護効果が不十分となったり、紙質基材の地合ムラが樹脂塗膜(表面保護層となる)の艶ムラとなったりすることを防止する為、及び絵柄層4のインキと表面保護層5との密着性を高めて耐擦傷性を向上する目的で形成する。

【0081】シーラー層8を構成する材料としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ニトロセルロース等の1種又は2種以上を使用することができる。

【0082】これらウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂としては、前記熱硬化性樹脂層を構成する樹脂として好ましいものとして列記した何れもが使用できる。

【0083】また、これらの樹脂中には、酸化チタニウム、酸化鉄、カーボン等の顔料が添加されていてもよい。シーラー層8の塗工量は、1～10g/m²(乾燥時)程度が好ましい。

【0084】さらに本発明の化粧材においては、例えば図3(g)に示す如く、前記絵柄層4又はシーラー層8(絵柄層4を部分的に形成する場合には、紙質基材層1上にも形成される。)と表面保護層5との間に、プライマー層(アンカー層ともいう。)6をさらに形成することも好ましい。プライマー層6は、表面保護層5を形成する際の硬化収縮時に、表面保護層5と絵柄層4との界面に生じる剪断応力を緩和し、又、化学的接着によって表面保護層5と絵柄層4との間の密着性を高める役割を果たす。従って、プライマー層6を形成した場合には、化粧材の耐擦傷性は更に向上し、絵柄層4に歪みが生じるのを防止することができる。

【0085】かかるプライマー層6は、例えば、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール等の1種又は2種以上の混合物からなるのが好ましい。ウレタン樹脂、アクリル樹脂としては、前記熱硬化性樹脂層2やシーラー層8で好ましいものとして列記したものと同様なものを使用することができる。

【0086】プライマー層6は、これらの樹脂の1種又は2種以上の混合物を有機溶液、あるいは水系エマルジョン(水溶化)とした樹脂組成物を、グラビアコート、ロールコート法などにより塗工し、塗膜を乾燥させることにより形成することができる。又、プライマー層6は、グラビア印刷等による全面ベタ印刷で形成することもできる。塗工量は、通常、0.1～10g/m²(固形分基準)程度が好ましい。

【0087】本発明の化粧材は、裏面に熱硬化性樹脂組成物が塗工された紙質基材1上に、基材3を積層することにより製造することができる。基材3の積層方法としては、前記熱硬化性樹脂組成物を紙質基材1の裏面に含浸(塗工)せしめた後、該熱硬化性樹脂組成物を硬化させる前に、基材1を該塗工面に熱プレス(熱ラミネート)するのが好ましい。熱プレスの条件としては、120～200℃で数十秒～1時間程度の加熱下、5Kg/cm²～100Kg/cm²程度の加圧条件で行うことができる。

【0088】前述したように、前記熱硬化性樹脂組成物を紙質基材1の裏面上に塗布すると、熱硬化性樹脂組成物の一部は紙質基材1内部に含浸され、また、一部は紙質基材上に残存して塗膜を形成する。そして、該塗膜が硬化する前に基材1を重ね合わせて、加熱しながら加圧することにより、該熱硬化性樹脂組成物が硬化し、3次元の空間網目状構造物(熱硬化性樹脂を含有する紙質基材部分1"及び熱硬化性樹脂層2)を形成せしめることができる。このようにして、熱硬化性樹脂により、紙質基材1と基材3との間に強固な結合状態を得ることができる。

【0089】かかる熱硬化性樹脂層2は化粧材表面から何らかの局所的な圧力が加えられた場合であってもそれに耐え得るだけの硬度を化粧材に付与し、かつ紙質基材1と基材3とを接着する役割を兼ね備えている。

【0090】この熱ラミネート法により基材を紙質基材1の裏面上に積層する方法によれば、別途接着剤を必要とせず、また、接着剤を塗工するという工程を省略することができるので、化粧材の製造面から好ましい。

【0091】なお、前記熱硬化性樹脂組成物を紙質基材に含浸(塗工)させた後、加熱することにより熱硬化性樹脂層を一旦形成せしめ、その後接着剤等を用いて基材を紙質基材裏面に貼着せしめることももちろん可能である。

【0092】この場合、用いることのできる接着剤としては、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、1液又は2液硬化型ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル系樹脂等からなるものが挙げられる。

【0093】前記基材3としては、紙質基材1と貼着できるものであれば、その材質、形状等に特に制限はない。基材の形状として、例えば、平板状、曲面板状、多角柱状等々が挙げられる。

【0094】基材材料としては、例えば、杉、檜、樺、櫟、ラワン、チーク、メラピー等各種樹種からなる木材単板、木材合板、パーティクルボード、中密度繊維板(MDF)等の木質繊維板等の木質板、鉄、鉄合金、銅、銅合金、アルミニウム等の金属、アクリル、ポリカーボネート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアセテート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリオレフィン、ABS樹脂、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニル、セルロース系樹脂、ゴム等の樹脂、各種ガラス、陶磁器等のセラミックス、ALC(発泡軽量コンクリート)等のセメント、珪酸カルシウム、石膏等の非セメント窯業系材料、上質紙、和紙、壁紙用原紙等の紙類、炭素、石棉、チタン酸カリウム、ガラス、合成樹脂等の繊維からなる不織布又は織布等がある。また、基材は、これらの積層体からなっているてもよく、着色剤により着色されているてもよい。

【0095】以上のように構成される本発明の化粧材は、壁、天井等の建築物の内装材、扉、扉枠、窓枠等の建具の表面材、回縁、幅木等の造作部材の表面材、箆、キャビネット等の家具類の表面材として用いることができる。

【0096】

【実施例】次に、実施例により、本発明の化粧材を更に詳細に説明する。なお、以下に示すのは本発明の化粧材の一実施例であり、本発明の化粧材は、本発明の主旨を逸脱しない範囲で、紙質基材、基材、熱硬化性樹脂、表面保護層を構成する樹脂等の種類、各層の形成方法、層構成等を適宜設計変更することができる。

【0097】なお、以下の実施例及び比較例において用いた各熱硬化性樹脂のユニバーサル硬さの値は、各熱硬化性樹脂組成物(未硬化のもの)を、バーコーターを用いて、厚さ50 μ mになるようにガラス板上に塗工し、170℃で3分間加熱することにより熱硬化させて得られた熱硬化性樹脂層を、フィッシャースコープH100V(H. Fisher社製)にて測定して得られたものを用いている。

【0098】即ち、圧子としてビッカース角錐圧子を用い、ガラス板上に形成された熱硬化性樹脂層が不可逆的な弾性変形を生じるまで、該樹脂層表面から6秒毎に20mN(ニュートン)の荷重をかけ続け、そのときの荷重値及び圧子の侵入深さを測定し、得られた最大荷重値(F_{max})及び最大侵入深さ(h_{max})から、 $HU = F(N) / 26.43 h^2 [mm^2]$ (式中、 $F(N)$ は荷重の最大値、 $h(mm)$ は侵入深さの最大値を表す。)で算出した値である。

〔A〕

ビスフェノールA-エチレンオキサイドジアクリレートモノマー；

40～60重量部

トリメチロールプロパンエチレンオキサイドトリアクリレートモノマー；

10～30重量部

【0099】実施例1

50gの原紙にハジキ同調印刷法により絵柄層を形成し、さらに2液硬化型ウレタン樹脂により表面保護層を形成したウレタンコート紙の裏面(絵柄層とは反対側の面)に、ユニバーサル硬さの値が200であるメラミン系樹脂(未硬化のもの)を60g含浸させた後、該含浸面にパーティクルボード基材(厚さ30mm)を張り合わせ、熱プレス(30kg/cm²の加圧下に150℃で60秒)することにより、実施例1の化粧材を得た。

【0100】実施例2

60gの原紙にハジキ同調印刷法により絵柄層を形成し、さらにその上に電子線硬化樹脂からなる表面保護層が形成されているEBコート紙の裏面(表面保護層が形成されている面とは反対側の面)に、ユニバーサル硬さの値が400であるメラミン系樹脂(未硬化のもの)を80g含浸させた後、該含浸面にパーティクルボード基材(厚さ30mm)を張り合わせ、熱プレス(30kg/cm²の加圧下に150℃で60秒)することにより、実施例2の化粧材を得た。

【0101】実施例3

30gの原紙にハジキ同調印刷法により絵柄層を形成し、さらに2液硬化型ウレタン樹脂により表面保護層を形成したウレタンコート紙の裏面(絵柄層とは反対側の面)に、ユニバーサル硬さの値が500であるメラミン系樹脂(未硬化のもの)を60g含浸させた含浸紙(100g)を積層し、該含浸紙上にパーティクルボード基材(厚さ30mm)を張り合わせ、熱プレス(30kg/cm²の加圧下に150℃で60秒)することにより、実施例3の化粧材を得た。

【0102】実施例4

先ず、60gの原紙にハジキ同調印刷法で絵柄層を形成し、さらに、下記組成Aの電子線硬化樹脂樹脂組成物を、ロールコーターを用いて、絵柄層上に25g/m²(乾燥時)となるように塗工し、電子線照射装置を用いて、該塗工面に電子線を175keV、5Mradで照射して、該塗膜を硬化させることにより表面保護層を形成した。次いで、得られた耐磨耗性EBコート紙の裏面に、ユニバーサル硬さの値が600であるメラミン系樹脂(未硬化のもの)を50g含浸させた後、MDF基材(厚さ30mm)を張り合わせ、熱プレス(30kg/cm²の加圧下に150℃で60秒)することにより、実施例4の化粧材を得た。

【0103】

分散剤:	1~3重量部
艶消しシリカ (平均粒径1.8 μ m):	1~13重量部
微粉末シリカ (アエロジル):	0.5~2重量部
球状アルミナ (α -アルミナ: 平均粒径25 μ m):	10~40重量部
反応性シリコーン (両末端メタクリレート変成シリコーン):	0.5~2重量部

【0104】実施例5

30gの原紙にグラビア印刷法により絵柄層を形成し、さらに2液硬化型ウレタン樹脂により表面保護層を形成したウレタンコート紙の裏面 (絵柄層とは反対側の面) に、ユニバーサル硬さの値が300であるフェノール系樹脂 (未硬化のもの) を80g含浸させた後、該含浸面上にMDF基材 (厚さ30mm) を張り合わせ、熱プレス (30kg/cm² の加圧下に150℃で60秒) することにより、実施例5の化粧材を得た。

【0105】比較例1

50gの原紙にハジキ同調印刷法により絵柄層を形成し、さらに2液硬化型ウレタン樹脂により表面保護層を形成したウレタンコート紙の裏面 (絵柄層とは反対側の面) に、ユニバーサル硬さの値が80であるアクリル系樹脂とメラミン系樹脂の混合樹脂 (未硬化のもの) を60g含浸させた後、該含浸面にパーティクルボード基材 (厚さ30mm) を張り合わせ、熱プレス (30kg/cm² の加圧下に150℃で60秒) することにより、比較例1の化粧材を得た。

【0106】比較例2

60gの原紙にハジキ同調印刷法により絵柄層を形成し、さらにその上に電子線硬化樹脂からなる表面保護層が形成されているEBコート紙の裏面 (表面保護層が形成されている面とは反対側の面) に、ユニバーサル硬さの値が120であるアクリルメラミン系樹脂 (未硬化のもの) を80g含浸させた後、該含浸面にパーティクルボード基材 (厚さ30mm) を張り合わせ、熱プレス (30kg/cm² の加圧下に150℃で60秒) することにより、比較例2の化粧材を得た。

【0107】比較例3

30gの原紙にハジキ同調印刷法により絵柄層を形成し、さらに2液硬化型ウレタン樹脂により表面保護層を形成したウレタンコート紙の裏面 (絵柄層とは反対側の面) に、ユニバーサル硬さの値が100であるアクリル系樹脂とメラミン系樹脂の混合樹脂 (未硬化のもの) を60g含浸させた含浸紙 (100g) を積層し、該含浸紙上にパーティクルボード基材 (厚さ30mm) を張り合わせ、熱プレス (30kg/cm² の加圧下に150℃で60秒) することにより、実施例3の化粧材を得た。

【0108】比較例4

60gの原紙にハジキ同調印刷法により絵柄層を形成し、さらにその上に、前記実施例4で用いた組成〔A〕と同様な組成の電子線硬化樹脂組成物を用いて、実施例4と同様にして表面保護層を形成した耐摩耗性1Bコー

ト紙の裏面に、ユニバーサル硬さの値が120であるアクリルメラミン系樹脂 (未硬化のもの) を50g含浸させた後、MDF基材 (厚さ30mm) を張り合わせ、熱プレス (30kg/cm² の加圧下に150℃で60秒) することにより、実施例4の化粧材を得た。

【0109】比較例5

60gの原紙にハジキ同調印刷法により絵柄層を形成し、さらにその上に、前記実施例4で用いた組成〔A〕と同様な組成の電子線硬化樹脂組成物を用いて、実施例4と同様にして表面保護層を形成した耐摩耗性EBコート紙の裏面に、ユニバーサル硬さの値が600であるメラミン系樹脂 (未硬化のもの) を50g含浸させた後、180℃で10分間乾燥してメラミン樹脂を硬化させて熱硬化性樹脂層を形成した。その後、該熱硬化性樹脂層上にMDF基材 (厚さ30mm) を張り合わせ、熱プレス (30kg/cm² の加圧下に150℃で60秒) を行ったが、MDF基材は耐摩耗性EBコート紙に貼着されなかった。

【0110】鉛筆硬度試験及び引っ掻き硬度試験

上記実施例及び比較例 (比較例5を除く) で得られた各化粧材を用いて、以下の引っ掻き硬度試験及び鉛筆硬度試験を行った。

【0111】(1) 引っ掻き硬度試験

JAS特殊合板引っ掻き硬度A試験に準拠した引っ掻き硬度試験を行った。即ち、200gの荷重をかけながらダイヤモンド針にて化粧材表面を引っ掻いた後、二次元の表面粗さ計 ((株) 小坂研究所製) を用いて、化粧材表面の引っ掻き傷の深さを測定した。

【0112】(2) 鉛筆硬度試験

JISK5400に準拠した鉛筆凹み試験を行った。即ち、600gの荷重をかけながら硬さ9Hの鉛筆芯を化粧材表面に立てて、その凹み割合を測定した。これらの試験結果を下記第1表にまとめて示す。

【0113】

【表1】

第 1 表

化粧材	引っ張り測定 (μm)	鉛筆凹み測定 (μm)
実施例 1	3	2
実施例 2	0	0
実施例 3	0	0
実施例 4	0	0
実施例 5	3	2
比較例 1	20	10
比較例 2	15	8
比較例 3	12	5
比較例 4	20	10

【0114】第1表から、実施例1～5の化粧材は、比較例1～4の化粧材に比べて、優れた引っ掻き硬度及び耐鉛筆凹み硬度を有していることがわかる。

【0115】

【発明の効果】以上説明したように第１の発明によれば、所定の硬度を有する熱硬化性樹脂層を有し、化粧材表面から鉛筆等により押圧された場合であっても凹みが生じにくい化粧材が提供される。

【0116】また、本発明の化粧材が、その最表面に表面保護層、好ましくは電離放射線硬化性樹脂からなる表面保護層を有する場合には、優れた耐引っかかり硬度をも有する。

【0117】第2の発明によれば、接着剤を別途用いることなく基材を紙質基材に貼着させることができる。従来は、接着剤等を用いて紙質基材と基材とを貼着するのが一般的であったが、本発明によれば、紙質基材裏面に熱硬化性樹脂組成物の塗膜（未硬化）を形成後、基材と紙質基材裏面とを重ね合わせて熱プレス（熱ラミネート）することにより、熱硬化性樹脂層を形成すると同時に、紙質基材と基材とを貼着せしめることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の化粧材の断面図である。

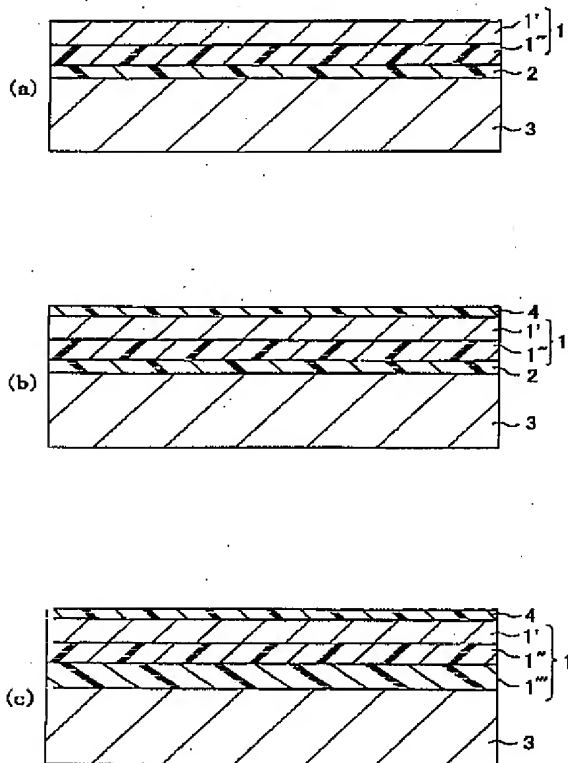
【図2】本発明の化粧材の断面図である。

【図3】本発明の化粧材の断面図である。

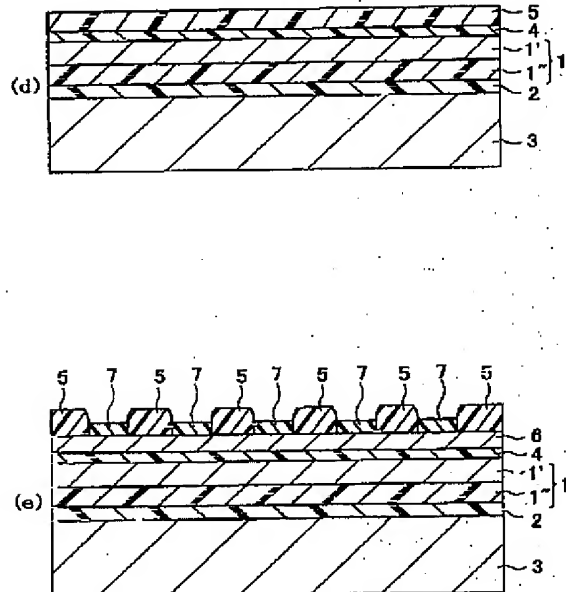
【符号の説明】

1…紙質基材層、1'…熱硬化性樹脂を含有していない紙質基材部分、1''…熱硬化性樹脂を含有する紙質基材部分、1'''…第2の紙質基材層、2…熱硬化性樹脂層、3…基材層、4…絵柄層、5…表面保護層、6…プライマー層（アンカー層）、7…模様層、8…シーラー層（全面ベタ層）

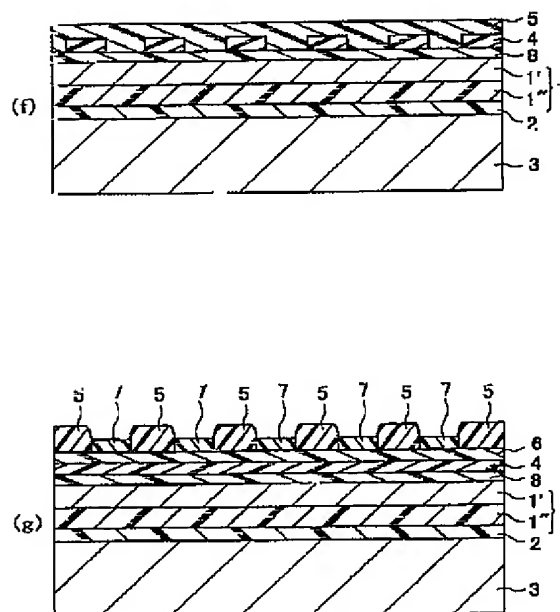
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 川幡 一郎
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
(72)発明者 川井 潔
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AK01A AK01C AK36A AK51C
AT00B AT00C BA02 BA03
BA07 BA10A BA10B BA10C
DG10A DH00A EC052 EJ202
EJ422 EJ821 GB08 GB81
HB00 HB31A JB13A JB14C
JK12A JK14 YY00A